

Untersuchungen zum Leitungsmechanismus intermetallischer Verbindungen

Bruns, Hermann
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 6, 1954, S. 47-61



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Untersuchungen zum Leitungsmechanismus intermetallischer Verbindungen*)

Herrn Prof. Dr. C. O. G. Borelius zum 65. Geburtstag am 18. 4. 54 gewidmet.

Von Hermann Bruns und Günter Lautz

Mit 7 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Summary: According to the latest experiments of recent authors there are two distinct groups of intermetallic compounds: Those with a metallic behaviour and those with semi-conducting properties. The measurement of the temperature dependence of the electrical conductivity, of the thermoelectric power and the Wiedemann-Franz-Lorenz ratio in this paper should shed some light on the boundary between these two groups. The authors show that in the system Zn-Sb the intermetallic compound ZnSb is a semiconductor. Its properties are discussed in detail in connection with the isomorphous semiconducting compound CdSb. In this way one obtains some insight in the structure of the chemical bond and the stability of these compounds. Careful observations of the electrical conductivity of alloys with a small deviation in the stoichiometrie concentration, of the compound ZnSb prove that Zn_3Sb_2 also is in some modifications a real semiconductor.

Investigations on the electrical properties of alloys in the system In-Bi allow us to conclude that InBi is a metallic compound. This behaviour is in contradiction to the well known InSb. The variation of the electrical properties when Bi-atoms are substituted for Sb-atoms in InSb is discussed in connection with the crystal structure.

Similar experiments on Au_2Bi and AuSb_2 confirm the metallic character of both compounds. In contradiction to the statements on InSb-InBi there is no change in the electrical properties from a metallic to a semiconducting behaviour, although the relations between these compounds are very similar to those between the ZnS- and wurtzite-type-structure.

The experiments and theoretical discussions confirm the fact that there is large number of physical parameters, as lattice-type, electronic configuration, electronegativity, chemical bond etc. which determine the nature of the electronic conduction. For a quantitative determination of the boundary between metallic and semiconducting compounds it is necessary to make further measurements in the present manner.

Nach den neueren Versuchsergebnissen von Justi, Lautz [1], Welker [2], Busch, Winkler [3], Mochan [4], Boltaks [5], Zhuze [6] u. a. müssen nach ihrem elektrischen Verhalten zwei Gruppen intermetallischer Verbindungen unterschieden werden. Das charakteristischste Beispiel für die „metallischen“ Verbindungen ist das von Pospíšil [7] sehr gut untersuchte Cu_3Au bzw. CuAu , die bei größter Reinheit und stöchiometrischer Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Konzentration Minima des elektrischen Widerstandes verbunden mit einem positiven Widerstandstemperaturkoeffizienten aufweisen. Zu der zweiten jüngst entdeckten Gruppe der „halbleitenden“ intermetallischen Verbindungen gehören z. B. CdSb , AlSb , InSb , Mg_2Sn u. a. Hier ist offenbar die Bindung der Außenelektronen, die zum Ladungstransport beitragen könnten, so fest, daß keine metallische Leitfähigkeit auftreten kann. Man beobachtet daher Maxima des spezifischen Widerstandes für die reinen und stöchiometrischen Verbindungen. Die ein-

*) Zugleich: „Über die Halbleitereigenschaften intermetallischer Verbindungen VII“, E. Justi, M. Kohler, G. Lautz und Mitarbeiter.

gehende Untersuchung zeigt, daß diese Verbindungen als echte Halbleiter aufgefaßt werden müssen.

Abweichungen von der Stöchiometrie wirken sich bei den „metallischen“ Verbindungen als zusätzliche Streuzentren für die Elektronen aus und bedingen so einen merklichen Zusatzwiderstand. Bei den „halbleitenden“ Verbindungen hingegen werden gerade durch diese Atome Elektronen für den Ladungstransport befreit, so daß der elektrische Widerstand wie bei den bekannten Oxydations- und Reduktionshalbleitern herabgesetzt ist.

Die gegenseitige Abgrenzung der beiden Gruppen intermetallischer Verbindungen ist nach theoretischen Betrachtungen bisher nicht allgemein möglich. Wohl kann man aus der Art der Bindung, der Elektronenstruktur, der Elektronegativität der Verbindungspartner und anderen Kristallparametern einige qualitative Gesetzmäßigkeiten ableiten, die für das Auffinden neuer halbleitender intermetallischer Verbindungen richtungweisend sein können; doch bedürfen die diesbezüglichen Betrachtungen meist einer eingehenden experimentellen Nachprüfung. Die theoretische Deutung der Entstehung eines Halbleiters durch Legierungsbildung aus zwei reinen Metallen muß dabei auf das interessante Problem der Bindungskräfte in Festkörpern eingehen.

Da bei der Auswahl der hier untersuchten Legierungen und in der Diskussion der nachfolgend beschriebenen Experimente mehrfach auf diese Frage eingegangen werden muß, soll ein kurzer Überblick der bekannten Bindungstypen vorangestellt werden. Betrachten wir zunächst als einfachsten Fall die nichtmetallischen Elemente, die im Festkörper noch eine deutlich individualisierbare Molekülbildung aufzeigen oder aber durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, wobei die Zahl der nächsten Nachbarn durch die Zahl der gerichteten Spinvalenzen gegeben ist. Diese Verbindungsbildung ist bei den Elementen der 1., 2. und 3. Spalte des periodischen Systems nicht mehr möglich, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Elektronen zu gering wird. Bei diesen metallischen Elementen gehören die Elektronen nicht mehr zu einzelnen Atomen, sondern zum gesamten Atomverband. Es entsteht nach Pauling eine Elektronenbindungsresonanz zwischen allen möglichen definierten Bindungszuständen, so daß hier die metallische Bindung als Grenzfall der kovalenten Bindung erscheint. Infolgedessen scheint eine Unterscheidung zwischen einer metallischen Bindung bei aufgefüllten Brillouin-zonen und der rein kovalenten Bindung mit aufgefüllten Elektronenschalen nur in den Näherungsmethoden bei der Beschreibung des nahezu gleichen physikalischen Sachverhaltes zu bestehen. Während man die kovalente Bindung in vielen Fällen korpuskular veranschaulichen kann, sind für die Beschreibung der metallischen Bindung stets quantenmechanische Rechnungen erforderlich. Da die Zahl der nächsten Nachbarn bei den Metallen nicht durch die gerichteten Valenzen eingeschränkt wird, treten hier meist hohe Koordinationszahlen verbunden mit einer möglichst hohen Packungsdichte auf. Die große Zahl der nächsten Nachbarn erhöht die Stabilität des Metallkristalls, da die Zahl der möglichen Elektronenanordnungen mit der Koordinationszahl wächst und dadurch nach Pauling die Resonanzenergie vergrößert.

Innerhalb einer bestimmten Gruppe des periodischen Systems nimmt die Ionisierungsenergie der äußeren Elektronen infolge der Abschirmung durch

innere Elektronenschalen mit zunehmender Ordnungszahl ab. Geht man daher z. B. vom InSb zum InBi über, so müßte unter sonst gleichen physikalischen Bedingungen die Ablösung der Elektronen beim InBi wesentlich leichter erfolgen. Der Bandabstand in der Reihe InAs, InSb, InBi sollte also stark abnehmen und eventuell sogar zu einem metallischen Verhalten des InBi Anlaß geben, sofern keine Komplikationen durch eine gleichzeitige Änderung anderer Parameter in dieser Reihe auftreten. Ähnlich sollte in den Verbindungen CdSb, ZnSb bei letzterem eine größere Aktivierungsenergie notwendig sein, um Elektronen aus dem Grundgitter auszulösen, als beim CdSb.

Mit diesen Verbindungen haben wir aber bereits den Bereich der rein kovalenten Bindung verlassen, da sich infolge der unterschiedlichen Kernladungszahl der Verbindungspartner ein heteropolarer Bindungsanteil überlagert. Dieser wird bei den salzartigen Verbindungen der Alkalihalogenide weit überwiegen, so daß die Bindungskräfte wesentlich elektrostatischer Natur sind. Dieser Grenzfall tritt bei starken Unterschieden in der Elektronegativität der Verbindungselemente auf. Werden die Elektronegativitäten der Elemente nahezu gleich, entstehen die vorwiegend kovalenten Verbindungen, zu denen z. B. InSb, AlSb u. a. gehören. Als Kristallstrukturen werden dabei das Zinkblende- bzw. Wurtzitgitter bevorzugt, während bei stärkerem Ionenanteil und größeren Differenzen der Elektronegativität das NaCl-Gitter oder das antiisomorphe CaF_2 -Gitter (wie z. B. beim Mg_3Sn) Vorrang haben. Mit zunehmendem Ionenanteil der kovalenten Bindung steigen die Bindungsfestigkeit und damit auch die Schmelztemperatur durch einen quantenmechanischen Resonanzeffekt stark an [2]. Gleichzeitig wird der Bandabstand durch die Erhöhung der Bindungsfestigkeit und eine Vergrößerung der Potentialschwankungen im Gitter stark erhöht. Demgegenüber wirkt sich bei zunehmender Polarität der Kristalle der optische Gitterschwingungszweig stärker auf die Bremsung der Ladungsträger aus, so daß die Beweglichkeit mit steigendem Ionenanteil infolge der vergrößerten Bindungsfestigkeit zunächst ansteigt, dann aber entsprechend dem mehr und mehr polaren Charakter bald abfällt. Innerhalb dieser großen Gruppe aller möglichen binären Verbindungen werden die als intermetallische Verbindungen bezeichnet, bei denen auch der zweite Verbindungspartner ausgeprägte metallische Eigenschaften besitzt.

Neben den bisher aufgezählten Bindungstypen müssen noch die ausgesprochenen Elektronenverbindungen erwähnt werden, die in der Metallkunde meist als Hume-Rothery-Phasen bekannt sind und bei denen gewisse Verhältnisse der Valenzelektronenkonzentration zur Atomzahl erfüllt sein müssen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Verbindungen brauchen hier die Valenzregeln keineswegs im Sinne der klassischen Chemie erfüllt zu sein. Vielmehr zeigen diese Legierungen meist große Homogenitätsbereiche, auch ist die Verteilung der beiden Atomsorten in vielen Fällen nicht gleichmäßig. Die Gitterstruktur scheint nur durch die auf die Atomzahl bezogene Valenzelektronenzahl bedingt zu sein.

Zu den hier aufgezählten empirischen Regeln über den Bandabstand, die Bindungsfestigkeit, die Kristallstruktur u. a. müssen noch zahlreiche Verfeinerungen angegeben werden, um zu einer quantitativen Vorhersage über das elektrische Verhalten einer intermetallischen Verbindung zu gelangen. So

sind sicher die Ionengröße und die Elektronenstruktur von Bedeutung. Auch ist das primitive Valenzbild der Chemie sicher nicht in allen Details zutreffend, kann doch beim CdSb mit seinen 7 Außenelektronen weder eine rein ionogene noch eine kovalente Bindung die Auffüllung bestimmter Elektronenschalen deuten, während diese Erklärung auf dem Umweg über die Elektronentheorie durch die Art der Brillouinzonestruktur zwanglos folgt. Man wird daher noch eine große Anzahl weiterer binärer Verbindungen untersuchen müssen, bevor eine quantitative Deutung der Grenze zwischen den halbleitenden und metallischen Verbindungen möglich ist. In diesem Zusammenhang werden in den nachfolgenden experimentellen Untersuchungsreihen Verbindungen verschiedener Zusammensetzung durchgemessen, bei denen jeweils ein Element in einer bekannten Verbindung durch ein anderes, chemisch ähnliches ersetzt wird.

In diesem Problemkreis hat der Begriff der Zintl-Grenze eine gewisse Bedeutung erlangt. So sollen sich nach Zintl Verbindungen zwischen zwei Elementen, von denen das eine links, das andere rechts von dieser Grenze stehen, nichtmetallisch verhalten; dagegen sollen sich Verbindungen zwischen Elementen, die links von dieser Grenze stehen, metallisch benehmen. Die Lage dieser Zintl-Grenze wird in neuester Zeit von Welker [2] zwischen die 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems verlegt. Doch gibt es nach den Messungen von Kangro und Suhrmann [8] sicher Ausnahmen, so daß eine endgültige Aufklärung bisher aussteht.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über Untersuchungen am System Zn-Sb berichtet werden, dessen intermetallische Verbindung ZnSb mit dem halbleitenden CdSb isomorph ist. Ferner werden die elektrischen Eigenschaften des InBi mitgeteilt und im Zusammenhang mit dem InSb diskutiert. Schließlich sollen noch Messungen am AuSb₂ beschrieben werden, das mit dem bekannten supraleitenden Au₂Bi in einem strukturell ähnlichen Zusammenhang steht wie das Zinkblendegitter mit dem Wurtzitgitter. In den beiden letztgenannten Fällen wird eine Entscheidung darüber erwartet, ob beim Übergang vom Sb zum Bi in einer solchen intermetallischen Verbindung eine Änderung des Leitungscharakters eintritt. Diese Messungen können dann weitere Aufschlüsse über die Art der Bindung in diesen Substanzen ergeben. Diese Verhältnisse sind gerade bei den letztgenannten Stoffgruppen sehr interessant, da InSb als Halbleiter und Au₂Bi als Supraleiter bekannt sind.

1. Methoden zur Legierungsherstellung und elektrischen Messung

Bei der Legierungsherstellung kam es vornehmlich darauf an, jede Art von Verunreinigungen und Abweichungen von stöchiometrischen Verhältnissen zu vermeiden, da die Halbleitereigenschaften in bekannter Weise durch kleinste Verunreinigungen sehr stark zu beeinflussen sind. Alle Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen aus reinsten Ausgangssubstanzen gewonnen, bei einigen Au-Sb-Legierungen wurden zunächst Vorlegierungen hergestellt. Sofern es bei den einzelnen Substanzen nicht ausdrücklich bemerkt wird, wurden alle Metallschmelzen in Al₂O₃-Tiegeln, die bei über 1000 °C ausgeglüht waren, im Pt-Rohröfen unter hochgereinigtem strömendem Wasserstoff erhalten. Der zeitliche Temperaturverlauf konnte mit Hilfe eines Thermoelements über den

Heizstrom des Ofens in reproduzierbarer Weise geregelt werden. Diese Maßnahme erwies sich als sehr vorteilhaft, wenn, wie im Falle der Systeme Zn-Sb oder Au-Sb, eine der Komponenten bevorzugt aus der Schmelze heraus verdampft. Die notwendigen Ofentemperaturen wurden in Vorversuchen ermittelt. Zum Homogenisieren konnten die Schmelzflüsse gerührt werden.

Da im System Zn-Sb trotz größter Vorsicht nicht ganz reproduzierbare Verdampfungsverluste auftraten, wurden hier auch einige Schmelzen in hoch-evakuierten und abgeschmolzenen Quarzröhren hergestellt. Auch wurde für orientierende Versuche auf Salzschnmelzen als Schutzschmelzen zurückgegriffen. Dabei konnte spektroskopisch nachgewiesen werden, daß keine Salzurückstände in das Innere des Schmelzkörpers eingedrungen waren. Ein Teil dieser Schmelzen wurde auch im Hochfrequenzofen hergestellt und in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit untersucht. Bei allen im folgenden angegebenen Meßreihen blieb diese ohne jeden Einfluß auf die Meßergebnisse. Zur Homogenisierung der Schmelzen in den evakuierten Röhren wurden diese zunächst 4 Stunden bei 800 °C in waagerechter Lage und anschließend 5 Tage bei 950 °C in senkrechter Lage gehalten.

Aus den so gewonnenen Reguli wurden zur Messung jeweils rechteckige Stäbchen aus dem Inneren herausgeschnitten. Die Homogenität der Legierungen wurde durch Probeanalysen mit einer Kaliumbromattitration ermittelt [9]. Röntgendiagramme gaben Aufschluß über die Kristallstruktur, deren Parameter mit bekannten Literaturwerten verglichen wurden. Netz-artige Ausscheidungen oder unvollständige Umsetzungen innerhalb der Schmelzkörper wurden mit Hilfe von Metallschliffbildern in der üblichen Weise kontrolliert. Auch wurden in einzelnen Fällen (z. B. beim AuSb_2) Mikrohärteprüfungen zur Strukturuntersuchung herangezogen.

Die Kontaktierung der Proben, die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, die Bestimmung der Thermokraft und der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl erfolgte in der von Justi und Lautz bereits beim CdSb beschriebenen Weise [1]. Einzelne Proben wurden vor der Kontaktierung bei Messungen im Tieftemperaturgebiet nach dem Ultraschall-Tauchlötverfahren verzinnt. Die Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen wurden in der von Appel [10] beschriebenen Probenhalterung im Hochvakuum mit dem Diebelhorstkompensator vorgenommen. Hierbei konnten wir sicher sein, daß keine Fremdmetalle von den Sonden her in die Proben eindiffundierten und so zu Meßfehlern Anlaß gaben.

2. Das Zweistoffsystem Zn-Sb

Im System Zn-Sb wurden insgesamt 30 Legierungen hergestellt. Dabei interessierte vor allem die Umgebung der intermetallischen Verbindung ZnSb, um vergleichende Aussagen über die beiden isomorphen Verbindungen CdSb und ZnSb bezüglich ihres Leitungsmechanismus und dessen Abhängigkeit von anderen physikalischen Parametern zu gewinnen. Außerdem hat die Verbindung ZnSb eine gewisse technische Bedeutung, da sie wegen ihrer hohen differentiellen Thermokraft als Material für die elektrothermische Kühlung bzw. die thermoelektrische Stromerzeugung geeignet scheint. Das trifft beim ZnSb in besonderem Maße zu, weil durch geeignete Zusätze (Al, Ag, Sn)

infolge Herabsinkens der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Zahl bei etwa gleichbleibender Thermokraft sich eine hohe effektive Thermokraft erreichen läßt [11].

Als Ausgangsmaterialien wurden Zink mit 99,995% Zn und für Legierungen außerhalb des ZnSb-Bereiches Antimon mit 99,6—99,9% Sb, für Legierungen nahe ZnSb Antimon mit 99,96% Sb von Johnson-Matthey, London, benutzt. Die im Wasserstoffstrom erstellten Legierungen wurden nach einer Anheizzeit von 1 ½ Stunden einige Minuten bei 670° bis 700° C gerührt und in weiteren 2—3 Stunden auf 300° C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das Schiffchen langsam zum kalten Ofenende geschoben und herausgenommen. Die Proben erwiesen sich nach Ausweis der beschriebenen Analysenmethoden als vollständig homogen. Für orientierende Versuche wurde ein Teil der Legierungen unter dem eutektischen Salzgemisch NaCl-LiCl im Hochfrequenzofen hergestellt und während 4 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die differentielle Thermokraft der Legierungen erwies sich in allen Fällen als positiv gegen Kupfer. Die Abhängigkeit der Meßwerte von der Zusammensetzung in Gew.-% Sb wird in der Abb. 1 veranschaulicht. Dabei ist ein scharfes Maximum bei der dem ZnSb entsprechenden Sb-Konzentration zu

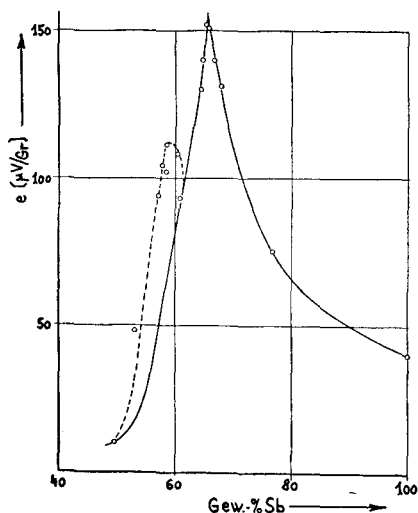


Abb. 1. Die Abhängigkeit der differentiellen Thermokraft im System Zn-Sb von der Legierungszusammensetzung.

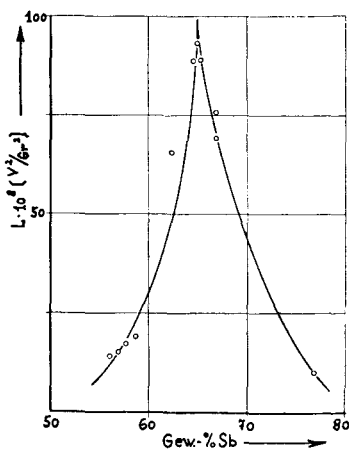


Abb. 2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Zahl im System Zn-Sb.

beobachten. Zur Sb-reichen Seite hin erfolgt ein monotoner Abfall. Auf der Zn-reichen Seite hingegen streuen die Meßpunkte sehr stark. Diese Beobachtung läßt sich im Zusammenhang mit dem komplizierten Zustandsdiagramm des Zn-Sb deuten. So könnte z. B. das durch die gestrichelte Linie in der Abb. 1 angedeutete Maximum der Verbindung Zn_4Sb_3 zugeordnet werden, während ein dem Zn_3Sb_2 entsprechender Extremwert nicht auftritt. Dieses Nebenmaximum des Zn_4Sb_3 wird bei der Konzentrationsabhängigkeit der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Zahl nicht gefunden. Auch hier ist

die Streuung der Meßpunkte auf der Zn-reichen Seite erheblich, wie man der Abb. 2 entnehmen kann. Wiederum ergibt sich beim ZnSb ein scharfes und hohes Maximum. Die scharfen Spitzen in beiden Kurvenzügen deuten auf eine geringe Elektronenkonzentration bei der Zusammensetzung des ZnSb hin, so daß man ähnlich wie beim CdSb vermuten kann, daß auch das ZnSb ein echter Halbleiter ist. In der Tat wurde bereits 1948 von Mochan [4] an dünnen Aufdampfschichten aus ZnSb ein halbleiterähnliches Verhalten beobachtet. Devyatkova und Maslakovets [12] konnten an kompakten ZnSb-Proben eine Aktivierungsenergie von 0,6 eV ermitteln. Dieser Wert stimmt mit der photoelektrisch bestimmten Bandkante von 0,73 eV nach Zhuze, Mochan und Ryvkin [13] qualitativ überein. Eigene Messungen führen für ZnSb zu Aktivierungsenergien der gleichen Größenordnung. Damit ist wohl sichergestellt, daß reines und stöchiometrisches ZnSb ein Halbleiter ist. Doch sind für eine eingehende Diskussion noch einige Bemerkungen zum Zustandsschaubild des Systems Zn-Sb und seiner stabilen Phasen erforderlich.

Bereits im Jahre 1906 wurde von Zemczuzny [14] gefunden, daß Zn und Sb im flüssigen Zustand vollständig mischbar sind, daß aber beim Abkühlen verschiedene Phasen auskristallisieren, je nachdem die Schmelze mit ZnSb-Kristallen geimpft wird oder nicht. Werden keine ZnSb-Kristalle zugesetzt, so entsteht bei 25 bis 44,5% Zn primär Zn_3Sb_2 , das zwischen 25 und 33% Zn

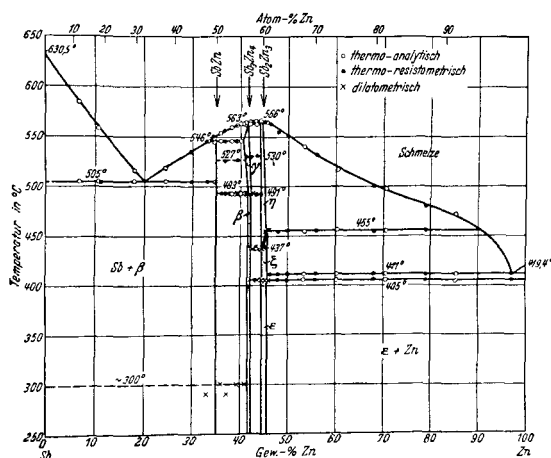


Abb. 3. Zustandsschaubild des Systems Zn-Sb nach Takei [15].

instabil ist. Die Erstarrung wird mit dem Eutektikum $\text{Sb-Sb}_3\text{Zn}_3$ bei 482 °C beendet. Wird die Schmelze hingegen mit ZnSb geimpft, kristallisiert zwischen 20 und 32% Zn primär stabiles ZnSb, und die Erstarrung endet mit dem ZnSb-Sb-Eutektikum. Zwischen 32 und 44,5% Zn scheidet sich auch jetzt primär Zn_3Sb_2 ab, das mit der Schmelze peritektisch zu stabilem ZnSb reagiert. Diese beiden letzten Reaktionen lassen sich stark unterkühlen.

Takei [15] fand außerdem die stabile Verbindung Zn_4Sb_3 , die auch röntgenographisch nachweisbar ist. Diese Kristallart existiert in zwei Modifikationen, während es für Zn_3Sb_2 sogar 3 Phasen gibt, wie aus dem Zustandsschaubild der Abb. 3 ersichtlich ist. Das $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ entsteht zwischen 40 und

44% Zn durch eine peritektische Reaktion des η -Zn₃Sb₂ mit der Restschmelze bei 563 °C. Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Smith [16] und Matuyama [17] lassen nur die beiden Verbindungen ZnSb und Zn₃Sb₂ erkennen. Das gilt auch für Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität von Honda, Soné [18] und Endo [19].

Unter diesen komplizierten Verhältnissen ist die Streuung der Meßpunkte im System Zn-Sb bei Zn-Gehalten über 35% leicht verständlich. Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes muß in diesem Konzentrationsgebiet daher mit größter Vorsicht erfolgen. Abb. 4 zeigt z. B. im logarithmischen Maßstab die Variation der elektrischen Leitfähigkeit des ZnSb 3 mit der reziproken Temperatur. Nach der chemischen und metallographischen Analyse ist die vorliegende Probe völlig homogen und entspricht in ihrer Bruttozusammensetzung von 65,3% Sb nahezu voll-

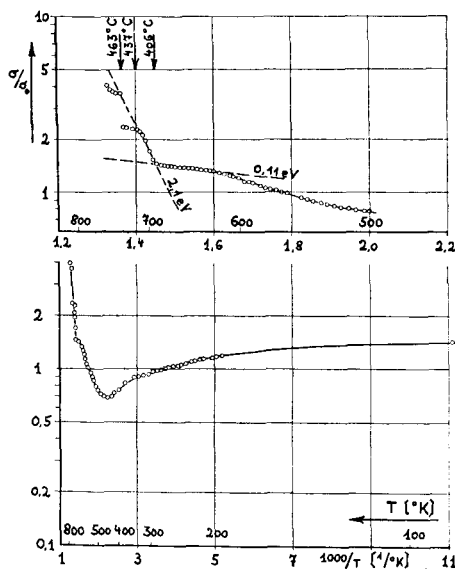


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Legierung ZnSb 3. Sb-Gehalt 65,3 Gew.%. ρ_0 = Widerstand bei 0 °C.

ständig dem ZnSb. Wie man der Abbildung entnehmen kann, verhält sich die Probe bei tiefen Temperaturen metallisch und zeigt oberhalb 170 °C ein Halbleiterverhalten. Der bei 406 °C beobachtete scharfe Knick kann mit der Umwandlung des ϵ -Zn₃Sb₂ in das ζ -Zn₃Sb₂ korreliert werden. Zwischen 437° und 467 °C ist eine weitere Umwandlung im Leitfähigkeits-Temperaturverlauf deutlich erkennbar. Auch hier gibt das Zustandsschaubild eine Zuordnung dieser Anomalie zur Phasenänderung ζ -Zn₃Sb₂ \rightarrow η -Zn₃Sb₂. Damit ist es sehr wahrscheinlich, daß in der Probe ZnSb 3 in Wirklichkeit ein feindisperses heterogenes Gemenge von Zn₃Sb₂ und ausgeschiedenem Sb vorliegt, wie es bei einer nicht geimpften Schmelze dieser Bruttozusammensetzung ohne anschließende Wärmebehandlung der Probe nach obigen Ausführungen wohl

verständlich ist. Interessanterweise scheinen auch die ζ - und η -Modifikation des Zn_3Sb_2 Halbleitereigenschaften zu haben. So kann man z. B. aus der Leitfähigkeits-Temperaturkurve für die ζ -Phase 0,11 eV und für die η -Phase 2,1 eV als Aktivierungsenergien entnehmen, ohne daß hier der Versuch gemacht werden soll, diese Werte mit Störstellen oder der Grundgitterabsorption in Zusammenhang zu bringen.

Weicht die Probenzusammensetzung nur um 1‰ von der des ZnSb ab, so benehmen sich die Legierungen rein metallisch, auch wenn dafür gesorgt ist, daß wirklich ZnSb und nicht irgendeine der instabilen Phasen mit heterogenen Ausscheidungen vorliegt. Die Probe 31 liegt mit einer Bruttozusammensetzung von 57,7% Sb zwischen den Verbindungen Zn_4Sb_3 und Zn_3Sb_2 . Ihre Widerstands-Temperaturkurve zeigt bei -15°C einen steilen Anstieg (Abb. 5) und bleibt dann bis -90°C nahezu konstant, um anschließend zur Tempe-

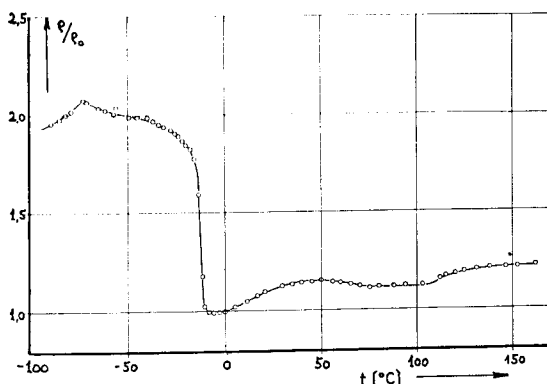


Abb. 5. Widerstands-Temperaturkurve der Legierung Zn-Sb 31. Sb-Gehalt 57,7 Gew.%. q_0 = Widerstand bei 0°C .

ratur der flüssigen Luft hin bis auf 49% des Eispunktwiderstandes abzufallen. Wie wir an anderer Stelle ausführlich berichten, ist dieser Widerstandsanstieg mit einer bisher unbekannten Phasenumwandlung im System Zn-Sb verknüpft [20].

Abschließend sollen bei den Untersuchungen an diesem System die verschiedenen Beziehungen zwischen den Eigenschaften des ZnSb und des halbleitenden CdSb näher diskutiert werden. Beide Verbindungen kristallisieren rhombisch. Nach Ölander [21] hat das CdSb die Gitterkonstanten

$$a = 8,492 \text{ \AA}, \quad b = 8,320 \text{ \AA}, \quad c = 6,390 \text{ \AA}$$

mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Für ZnSb finden Halla, Nowotny und Tompa [22]

$$a = 8,27 \text{ \AA}, \quad b = 3,94 \text{ \AA}, \quad c = 7,17 \text{ \AA}$$

mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Würde man beim ZnSb eine doppelt so große Elementarzelle einführen, die ebenfalls 8 Moleküle ZnSb enthält, so ist das Elementarvolumen des ZnSb um 12,3% kleiner als das des CdSb . Zu der gleichen Abnahme gelangt man rein rechnerisch, wenn man die Verkleinerung der metallischen Radien nach Pauling [23] in der Volumenerfüllung berücksichtigt, die beim Ersetzen des Cd (1,49 Å) durch Zn (1,32 Å)

auftritt. Dabei ist noch zu bemerken, daß sich die 12,3% nur für die beim CdSb auch wirklich auftretende Koordinationszahl 8 der Cd-Atome ergibt. Rechnet man die Volumenverminderung für die Koordinationszahl 12, so ergeben sich Abweichungen von etwa 3%. Da die kovalenten Ionenradien nach Pauling [23] mit den metallischen Radien nahezu übereinstimmen, kann die Volumenabnahme der Elementarzelle durch beide Bindungsarten gedeutet werden. Doch bleibt bei der kovalenten Bindung die Schwierigkeit, 7 Außenelektronen abzusättigen, so daß wir auch beim ZnSb der metallischen Bindung den Vorzug geben möchten.

Die Festigkeit der metallischen Bindung steigt mit abnehmendem Atomabstand, da die Elektronen dann häufiger in Gebieten negativen Potentials verbleiben können als bei größeren Abständen. Aus diesem Grunde sollten der Bandabstand des ZnSb ebenso wie seine Schmelztemperatur größer als die entsprechenden Werte beim CdSb ausfallen. Tatsächlich liegt der Bandabstand beim ZnSb mit 0,6 eV um etwa 17% über dem des CdSb mit 0,5 eV, während der Schmelzpunkt des ZnSb mit 550 °C um etwa 11% über dem des CdSb (456 °C) liegt. Auch hier hat also die Breite der verbotenen Zone in der homologen Reihe CdSb, ZnSb schneller zugenommen als die Bindungsfestigkeit. Die Bildungswärmen des festen ZnSb und des festen CdSb sind nurmehr für eine Konzentration von 60 Atom% Sb beim ZnSb mit 2 kcal/Mol und mit 1,8 kcal/Mol beim CdSb bekannt [24]. Die Elektronegativität des Cd sollte geringer sein als die des Zn, so daß auch hier eine leichte Bindungsverfestigung des ZnSb gegenüber dem CdSb nach den eingangs ausgeführten Überlegungen zu erwarten ist.

3. Die intermetallische Verbindung InBi

Nach Welker [2] sind die Verbindungen vom Typ $A_{III}B_V$ mit Zinkblende-Struktur Halbleiter, deren Eigenschaften denen der Elemente der 4. Gruppe sehr ähnlich sind. Am Beispiel des InSb bzw. InBi soll nun untersucht werden, ob sich der Leitungscharakter beim Ersetzen des Sb durch Bi ändert. Als Ausgangsmaterial wurden 99,99%iges Bi von Johnson-Matthey, London, verwandt. Der metallisch glänzende Regulus des InBi ließ sich leicht mit großen Spaltflächen in der Längsrichtung auseinanderspalten. Offenbar waren die Kristalle durch den Temperaturgradienten bei der Abkühlung im Schiffchen bevorzugt in dieser Richtung gewachsen. In und Bi sind in der Schmelze vollständig mischbar. Im System existieren zwei intermetallische Verbindungen, von denen das $InBi_2$ mit einem Maximum der Liquiduskurve verknüpft ist, während InBi bei 110 °C durch eine peritektische Reaktion des Bi mit der Schmelze gebildet wird [25]. Nach röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen von Peretti und Carapella [26] hat die Verbindung kleine Löslichkeitsgrenzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahme läßt sich im Gegensatz zum InSb nicht kubisch indizieren. Offenbar wird durch den Einbau des Bi das ganze Kristallgitter verändert. Tatsächlich ergibt die Leitfähigkeits-Temperaturkurve in der Abb. 6 einen vollständig metallischen Verlauf. Die an verschiedenen Proben erhaltenen Meßergebnisse stimmen untereinander recht gut überein. Damit ist also evident, daß beim Übergang vom Sb zum Bi in der halbleitenden intermetallischen Verbindung InSb der Bindungs-

charakter, sei es durch den großen Ionenradius des Bi, sei es durch andere sekundäre Effekte, die die Elektronenstruktur beeinflussen, so verändert wird, daß eine „metallische“ intermetallische Verbindung entsteht.

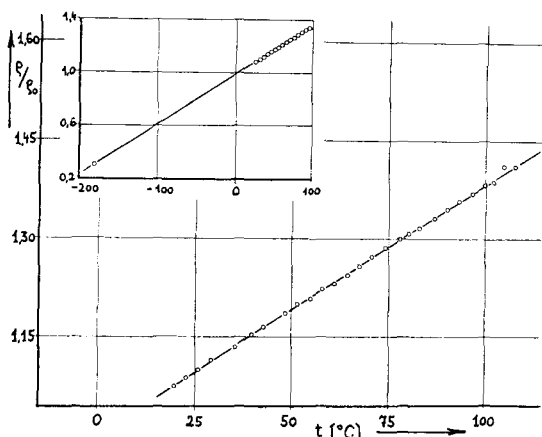


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Verbindung InBi. R_0 = Widerstand bei 0 °C.

4. Die Verbindungen Au_2Bi und $AuSb_2$

Haben wir beim InBi vom InSb ausgehend versucht, durch das Bi eine metallisch leitende Verbindung zu erhalten, so ist der Versuch naheliegend, beim Au_2Bi den umgekehrten Weg zu gehen und aus dem supraleitenden Au_2Bi durch Ersetzen des Bi durch Sb einen Halbleiter zu erzeugen. Leider ist die direkte Ersetzung nicht ohne weiteres möglich, da eine Verbindung Au_2Sb nicht existiert. Dennoch ist die vorliegende Fragestellung noch sinnvoll, da Au_2Bi und $AuSb_2$ strukturmäßig in einem ähnlichen Verwandtschaftsverhältnis stehen wie das Zinkblende- und das Wurtzitgitter, wobei das hexagonal im $MgZn_2$ -Typ kristallisierende Au_2Bi dem Wurtzitgitter in Analogie zu setzen ist. Demgegenüber ist das $AuSb_2$ kubisch primitiv vom Pyrit-Typ.

Die Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle sowie bereits erschmolzener Legierungen im Wasserstoffstrom hergestellt. Dabei löste sich das Au sehr schnell und vollständig im geschmolzenen Sb. Ausgangsstoffe waren Antimon mit 99,96% Sb von Johnson-Matthey, London, und reinstes Au von Heraeus. Die Verbindung $AuSb_2$ war sehr spröde, härter als ihre reinen Komponenten und besaß glänzenden, kristallinen bis muscheligen Bruch. Insgesamt haben wir 15 Legierungen hergestellt, die anschließend 10 Stunden bei 330 °C im Hochvakuum getempert und im Verlauf von 3 Stunden bis auf 150 °C abgekühlt wurden. Nach der thermischen Analyse und mikroskopischen Betrachtungen von Vogel [27] vermag das $AuSb_2$ keine der reinen Metallkomponenten zu lösen. Das wird durch elektrische Messungen von Niel, Almin und Westgren [28] bestätigt, die im Konzentrationsbereich Au-AuSb₂ und AuSb₂-Sb je eine Widerstandsgerade auffanden. Überschüssiges Au und Sb bilden heterogene Ausscheidungen, unter Um-

ständen in Form des Eutektikums $\text{Au} + \text{AuSb}_2$. Eine instabile Phase ist nicht vorhanden, die Bildung der Verbindung muß auf jeden Fall erfolgen. Die Gitterkonstante der Legierungsproben stimmt mit den bekannten Literaturwerten überein. Aus den Schlifffildern der verschiedenen Legierungen sind beim Au-Überschuß neben dem AuSb_2 noch heterogene Ausscheidungen des Eutektikums $\text{AuSb}_2 + \text{Au}$ zu identifizieren, während beim Sb-Überschuß nur dendritenartige Sb-Kristalle eingeschlossen sind.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des AuSb_2 hat durch die Thermokraftmessungen von Haken [29] besonderes Interesse gewonnen. Haken beobachtete bei der Zusammensetzung dieser Verbindung (55,26% Sb) in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration gegen Kupfer mit $-17 \mu\text{V}/\text{Grad}$ eine steile Spitze gegenüber den benachbarten Legierungen (z. B. $-1,07 \mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 50% Sb oder $-0,31 \mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 60% Sb). Diese Messungen würden einen ersten Hinweis auf ein Halbleiterverhalten geben, doch zeigt die in der Abb. 7 dargestellte Widerstands-Temperaturkurve rein metallische Eigenschaften. Von der tiefen

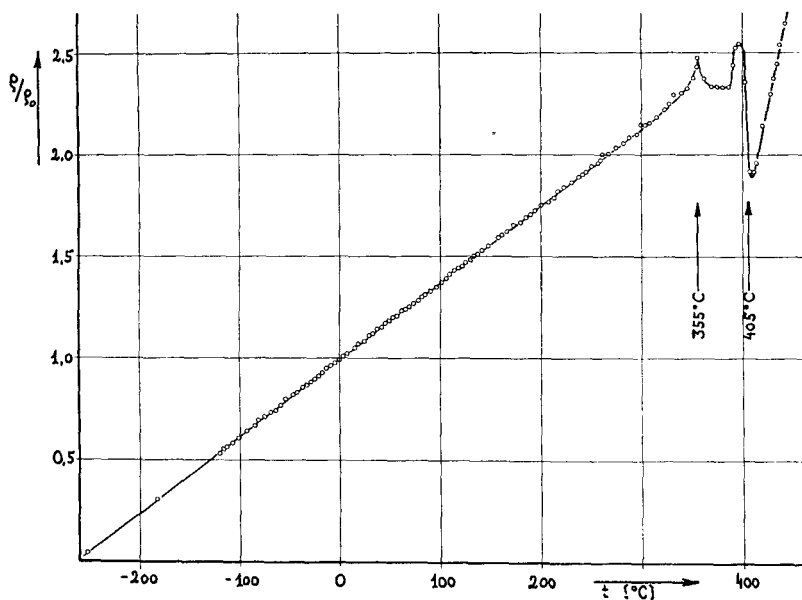


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Verbindung AuSb_2 zwischen 20 °K und 700 °K.

Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bis über 400 °C nimmt der Widerstand linear mit der Temperatur zu. Bei 355 °C und 405 °C können einige Anomalien im Kurvenverlauf den von Bottema und Jaeger [30] angegebenen Umwandlungen verschiedener AuSb_2 -Modifikationen ineinander zugeordnet werden. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands ist im linearen Bereich mit $3,76 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ mit dem des Pt vergleichbar. Das Widerstandsverhältnis bei 20 °K erreicht mit 4% einen für Legierungen sehr niedrigen Wert. Die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl bleibt mit $2,84 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{Grad}^2$

im Bereich der Werte für reine Metalle. Damit dürfen wir wohl schließen, daß das AuSb_2 ein metallischer Leiter ist und somit beim Übergang vom Au_2Bi zum AuSb_2 der Leitungscharakter im Gegensatz zum InSb-InBi nicht verändert wird.

Die Ursache für dieses abweichende Verhalten ist wohl in dem Bindungscharakter der beiden zu den Laves-Phasen zählenden Legierungen zu suchen. Bei dieser Art intermetallischer Verbindungen vom Typ AB_2 ist die Struktur vornehmlich durch geometrische Verhältnisse bedingt. Es kommt hierbei weder auf den Quotienten Valenzelektronenzahl/Atomzahl an, noch berühren sich die Atome hinreichend stark, so daß interatomare Kräfte einen entscheidenden Einfluß gewinnen können. Vielmehr wird für zwei sehr verschiedenen große Atome in diesen Laves-Phasen die bestmögliche Raumerfüllung erreicht. Das günstigste Radienverhältnis ist dabei $r_A : r_B = 1,225$. Beim AuSb_2 erreicht es nur den Wert von 1,103, sofern man die tetragonalen kovalenten Radien der Abschätzung zugrunde legt. Die Bildungswärmen bleiben bei dieser Art intermetallischer Verbindungen sehr klein. Sie betragen beim AuSb_2 bei Zimmertemperatur 1,2 kcal/Mol gegenüber 1,8 kcal/Mol beim CdSb bzw. 20 kcal/Mol beim Mg_3Sn [31].

Aus dem kleinen Ausschnitt der Eigenschaften intermetallischer Verbindungen in den Systemen Zn-Sb, In-Sb, In-Bi, Au-Bi, Au-Sb geht bereits klar hervor, welche Mannigfaltigkeit physikalischer Parameter für die Art des Leitungsmechanismus entscheidend ist und in welchem Maß eine theoretische Voraussage des Leitungstyps alle möglichen strukturabhängigen Effekte, die Elektronenanordnungen, die Bindung, die Ionenradien u. a. zu berücksichtigen hat. Da die meisten dieser Größen nicht bekannt sind, wird für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften intermetallischer Verbindungen auch weiterhin noch nahezu in jedem Einzelfall das Experiment den endgültigen Aufschluß über den Leitungstyp geben.

Zusammenfassung

Nach einer eingehenden Diskussion der Bindungsverhältnisse in Festkörpern werden die Herstellung und Untersuchung einzelner intermetallischer Verbindungen ausführlich beschrieben. Dabei dienen die Messungen vornehmlich der Aufklärung nach einer Abgrenzung zwischen den metallischen und halbleitenden Verbindungen. So kann im System Zn-Sb in Analogie zur halbleitenden Verbindung CdSb auch das ZnSb als Halbleiter identifiziert werden. Qualitative Zusammenhänge zwischen diesen beiden isomorphen Substanzen geben weiteren Aufschluß über die Bindungsart und die Bindungsfestigkeit des ZnSb . Eine sorgfältige Analyse der Meßergebnisse an Legierungen mit etwas abweichender Konzentration zeigen in diesem System, daß auch die Verbindung Zn_3Sb_2 wenigstens in 2 Modifikationen Halbleitereigenschaften besitzt. Diese Schlußfolgerungen werden durch Messungen der Thermokraft und der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sowie durch die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gestützt.

Untersuchungen über den Leitungstyp im System In-Bi zeigen, daß die Verbindung InBi rein metallische Eigenschaften hat. Im Gegensatz zum

InSb kristallisiert sie nicht im kubischen Gitter. Mögliche Ursachen für den Übergang vom Halbleiter zum Metall beim Ersetzen des Sb durch Bi im InSb werden diskutiert.

Zwischen den Verbindungen Au_2Bi und AuSb_2 bestehen strukturell ähnliche Beziehungen wie zwischen dem Zinkblende- und Wurtzitgitter. Nach den vorliegenden Ergebnissen an InSb-InBi war daher die Frage diskutabel, ob beim Ersetzen des Bi im hexagonalen Au_2Bi durch Sb wiederum ein Umklappen des Leitungstyps vom Metall zum Halbleiter bedingen würde. Die Widerstands-Temperaturkurve, Messungen der differentiellen Thermokraft und der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl beweisen, daß auch AuSb_2 eine Verbindung mit metallischem Charakter ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß der Leitungstyp durch eine Vielzahl physikalischer Bedingungen gegeben wird, von denen die Gitterstruktur, die Elektronenanordnung, die Bindungskräfte u. a. jeder in seiner Weise den ausschlaggebenden Anteil für ein metallisches oder halbleiterähnliches Verhalten geben können. Um quantitative Aussagen zu ermöglichen, müssen jedoch vorerst noch weitere Untersuchungen an der Grenze der verschiedenen Gruppen intermetallischer Verbindungen vorgenommen werden.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. E. Justi für die Anregung zu dieser Arbeit und die Möglichkeit ihrer Durchführung im Institut für technische Physik herzlich danken. Außerdem gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. M. Kohler für zahlreiche anregende Diskussionen und nicht zuletzt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel zur Herstellung und metallographischen Untersuchung der Legierungen. Herr Prof. Dr. W. Hofmann ermöglichte uns einen Teil der metallographischen Untersuchungen in seinem Institut für Werkstoffkunde, wofür ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Literatur

- [1] E. Justi und G. Lautz, Z. Naturf. 7a (1952), S. 191 und 602.
E. Justi und G. Lautz, Abhandlungen der Braunschweigischen Wiss. Ges. VI (1952), S. 107.
E. Justi und G. Lautz, Abhandlungen der Braunschweigischen Wiss. Ges. V (1953), S. 36.
- [2] H. Welker, Z. Naturf. 7a (1952), S. 744 und 8a (1953), S. 248.
- [3] G. Busch und U. Winkler, H.P.A. 26 (1953), S. 395.
- [4] I. V. Mochan, J. techn. Phys. USSR 18 (1948), S. 1485.
- [5] I. B. Boltaks, J. techn. Phys. USSR 20 (1950), S. 180.
- [6] I. B. Boltaks und V. P. Zhuze, J. techn. Phys. USSR 18 (1948), S. 1459.
I. B. Boltaks und V. P. Zhuze, Invest. Akad. Nauk. USSR, Ser. Fiz. 16 (1952), S. 155.
- [7] V. Pospišil, Ann. Phys. (5) 18 (1933), S. 497.
- [8] C. Kangro und R. Suhrmann, Naturw. 40 (1953), S. 137.
- [9] Analyse der Metalle, Bd. I Schiedsverfahren, Springer-Verlag. Berlin 1949, S. 53.
- [10] J. Appel, Z. Naturf. 9a (1954), S. 265.
- [11] M. Telkes, U.S.A. Patent Nr. 2 229 4982 und 2 366 881.

- [12] E. D. Devyatкова, Yn. Maslakovets und L. S. Stilbans, *J. techn. Phys. USSR* 22 (1952), S. 129.
- [13] V. P. Zhuze, I. V. Mochan und S. M. Ryvkin, *J. techn. Phys. USSR* 18 (1948), S. 1494.
- [14] S. F. Zemezuzny, *Z. anorg. u. allg. Chemie* 49 (1906), S. 384.
- [15] T. Takei, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 16 (1927), S. 1031.
- [16] A. W. Smith, *Phys. Rev.* 32 (1911), S. 178.
- [17] J. Matayuma, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 16 (1927), S. 447.
- [18] K. Honda und T. Soné, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 2 (1913), S. 6.
- [19] H. Endo, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 16 (1927), S. 215.
- [20] H. Bruns und G. Lautz, *Z. Naturf.* 9a (1954), S. 694.
- [21] A. Ölander, *Z. Kristallogr.* 91 (1935), S. 243.
- [22] F. Halla, H. Nowotny und H. Tompa, *Z. anorg. u. allg. Chemie* 214 (1933), S. 197.
- [23] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Conwell Univ. Press 1948, Ithaka, New-York.
- [24] G. Masing, *Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde*, Springer-Verlag, Göttingen 1950.
- [25] O. A. Henry, E. L. Badwick, *Metals Technol.* 14 (1947).
- [26] E. A. Peretti und S. C. Carapella, *Amer. Soc. Metals No.* 29 (1948).
- [27] R. Vogel, *Z. anorg. u. allg. Chemie* 50 (1906), S. 151.
- [28] O. Nial, A. Almin und A. Westgren, *Z. phys. Chem. B* 14 (1931), S. 81.
- [29] W. Haken, *Ann. Phys.* 32 (1910), S. 328.
- [30] J. A. Bottema und F. M. Jaeger, *Chem. Zbl.* 1933 I, S. 389.
- [31] W. Biltz, *Z. Metallkunde* 29 (1937), S. 73.